

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-306584

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-095406

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : KWEON HO-JIN

KIN SHOKI

KO SOBUN

RO EIBAI

(30)Priority

Priority number : 99 9911043

Priority date : 30.03.1999

Priority country : KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve structural stability and thermal stability by forming a positive electrode material by coating the surface of a lithium-cobalt based compound comprising secondary particles of a specific size in each of which one or more primary particles of a specific size are aggregated with a metal compound.

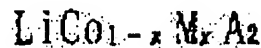
SOLUTION: The sizes of primary and secondary particles of a Li-Co based compound expressed by the formulas I-IV are 1-5 μm and 10-30 μm , respectively, and a metal oxide of Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti and V is preferably used for a metal compound for coating. In the formulas, A is O, S, F or P; B is S, F or P; M is a metal such as Al, Mg, Cr or Mn, or a lanthanoid metal such as La or Ce; $0 < x < 1$; and $0 < y < 1$. A coating effect by virtue of the increase of the specific surface area of an active material is enhanced, and the decomposition temperature of oxygen bonded with the metal is raised, so that a heating value is reduced. It is recommended that heat treatment is carried out in an atmosphere of the air or oxygen at a predetermined temperature after coating the compound with a metal alkoxide solution or aqueous solution.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-306584
(P2000-306584A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-95406 (P2000-95406)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞 575番地
(22) 出願日	平成12年3月30日 (2000.3.30)	(72) 発明者	權 鎬 眞 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 1 1 0 4 3	(72) 発明者	金 承 基 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(32) 優先日	平成11年3月30日 (1999.3.30)	(72) 発明者	黄 相 文 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(72) 発明者	魯 永 培 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
		(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 粒子の大きさが1~5 μmである一つ以上の一次粒子が集まった粒子の大きさが10~30 μmである二次粒子を形成する下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属化合物がコーティングされたりチウム二次電池用正極活物質である。

化学式1: LiCoA_2 、化学式2: $\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 、化学式3: $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxA}_2$ 、化学式4: $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_{2-y}\text{B}_y$ (AはO、S、F又はP、BはS、F又はP、MはAl、Mg、Cr、Mn、Sr、La又はCe、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子の大きさが1〜5 μm である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが10〜30 μm である二次粒子を形成する下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属化合物がコーティングされたりリチウム二次電池用正極活物質。

LiCoA_2 化学式1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$ 化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$ 化学式4

(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される金属；Sr；またはLa及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である。)

【請求項2】 前記金属酸化物はMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti及びVからなるグループより選択される金属の酸化物である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 粒子の大きさが1〜5 μm である一つ以上の一次粒子が集まって、粒子の大きさが10〜30 μm である二次粒子を形成する前記化学式1乃至4の化合物の中から選択される化合物の粉末を製造し；前記粉末を金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングし；前記金属アルコキシド溶液または金属水溶液がコーティングされた粉末を、熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

LiCoA_2 化学式1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$ 化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$ 化学式4

(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される金属；Sr；またはLa及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である。)

【請求項4】 前記熱処理工程は、空気または酸素の雰囲気中で500〜800℃で行われる請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、より詳しくは構造的な安定性、熱的安定性が優れている正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近電子装備の小型化及び軽量化が実現

され、携帯用電子機器の使用が一般化することによって、携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池に対する研究が活発になされている。

【0003】 リチウム二次電池はリチウムイオンのインタカレーション (intercalation) 及びデインタカレーション (deintercalation) が可能な物質を負極及び正極として用い、前記正極と負極との間にリチウムイオンの移動が可能な有機電解液またはポリマー電解質を充電して製造し、リチウムイオンが前記正極及び負極においてインタカレーション/デインタカレーションする時の酸化、還元反応によって電気的エネルギーを生成する。

【0004】 このようなリチウム二次電池の負極活物質としてリチウム金属が用いられたこともあるが、リチウム金属を用いる場合には電池の充放電過程中にリチウム金属の表面にデンドライト (dendrite) が形成されて電池の短絡及び爆発の危険性がある。このような問題を解決するために、構造及び電気的な性質を維持しながら可逆的にリチウムイオンを受容するか供給することができ、リチウムイオンの挿入及び脱離の時に半分のセルポテンシャルがリチウム金属と類似した炭素系物質が負極活物質として広く用いられている。

【0005】 リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンの挿入と脱離が可能な金属のカルコゲン化合物 (chalcogenide) が用いられ、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合酸化物が実用化されている。前記正極活物質のうち LiNiO_2 は充電容量が大きいのが合成しにくい短所があり、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn系活物質は合成が容易であり、価格が比較的やすく、環境汚染の問題も少ない長所があるが、容量が小さい短所がある。

【0006】 また、 LiCoO_2 は室温で $10^{-2} \sim 1$ S/cm程度の電気伝導度と高い電池電圧、そして優れた電極の特性を現すので広く用いられているが、高率充放電の時に安定性が低いという問題がある。

【0007】 一般に、このような複合金属酸化物は固体状態の原料粉末を混合し、これを焼成する固相反応法によって製造される。

【0008】 例えば、日本特許公報 平8-153513号には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ またはNiとCoとを含有する水酸化物を混合して熱処理した後、粉碎、粒度の分別などの過程を経て $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)を製造する方法が開示されている。他の方法としては、 LiOH 、Ni酸化物及びCo酸化物を反応させ、これを400〜580℃で一次焼結して初期の酸化物を形成した後、600〜780℃で二次焼結して完全な結晶性活物質を製造する。

【0009】前記方法によって製造された活物質は構造的な安定性及び熱的安定性が低いという問題点がある。

【0010】前記問題点を解決するために、本発明の目的は構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。本発明の他の目的は前記正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、構造的な安定性及び熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するために、本発明は粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10\sim 30\mu\text{m}$ である二次粒子を形成する下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される正極活物質であって、前記正極活物質は表面に金属酸化物がコーティングされたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0013】

LiCoA_2 化学式1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$ 化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$ 化学式4

【0014】(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される遷移金属；Sr；La及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0<x<1$ であり、 $0<y<1$ である。)また、本発明は前記正極活物質の製造方法であって、粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10\sim 30\mu\text{m}$ である二次粒子を形成する前記化学式1乃至4の化合物の中で選択される化合物の粉末を製造し；前記粉末を金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングし；前記金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティングされた粉末を熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳しく説明する。

【0016】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は下記の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物である。

【0017】

LiCoA_2 化学式1

$\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$ 化学式2

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$ 化学式3

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$ 化学式4

【0018】(前記化学式1乃至4において、AはO、S、F及びPからなる群より選択され、BはS、F及びPからなる群より選択され、MはAl、Mg、Cr及びMnからなる群より選択される遷移金属；Sr；またはLa及びCeからなる群より選択されるランタノイド金属であり、 $0<x<1$ であり、 $0<y<1$ である。)前記化学式1乃至4の化合物を合成するために、コバルト水酸化物、コバルト硝酸塩またはコバルト炭酸塩などのコバルト塩とリチウム硝酸塩、リチウム酢酸塩、リチウム水酸化物などのリチウム塩を所望の当量比で混合する。また、LiFまたはNaSをさらに添加することもできる。

【0019】混合方法は、たとえばモルタルグラインダー混合(mortar grinder mixing)を実施し、コバルト塩とリチウム塩との混合物を製造する。この時、コバルト塩とリチウム塩との反応を促進するために、エタノール、メタノール、水、アセトンなど適切な溶媒を添加し、溶媒が殆ど無くなるまで(solvent-free)モルタルグラインダー混合を実施するのが好ましい。

【0020】このような工程を通じて製造したコバルト塩とリチウム塩との混合物を約 $400\sim 600^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することによって準結晶(semi crystalline)状態の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を製造するか、約 $400\sim 550^\circ\text{C}$ で1～5時間ほど一次熱処理し、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ で10～15時間ほど二次熱処理することによって、結晶状態の化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を製造する。結晶状態の化合物粉末を製造する時、一次熱処理の温度が 400°C より低いと、コバルト塩とリチウム塩との反応が十分ではないという問題点がある。二次熱処理の温度が 700°C より低いと結晶性物質が形成しにくい。前記熱処理工程は乾燥空気をブロウイング(blowing)する条件で $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して実施し、各熱処理の温度で前記一定時間を維持した後、自然冷却することからなる。

【0021】次に、製造された化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物の粉末を常温で再混合(remixing)し、リチウム塩をさらに均一に分布するのが好ましい。

【0022】前記方法で製造した化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末は粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが $10\sim 30\mu\text{m}$ である二次粒子を形成する。このような方法で化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される粉末を製造して用いることもできるが、商業的に流通される化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末の中で粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが1

0～30 μm である二次粒子を形成する化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を用いてもいい。

【0023】次に、化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を金属アルコキシド溶液でコーティングする。前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、ディップコーティング (dip coating) 法など汎用コーティング方法を用いることができるが、最も簡便なコーティング方法として単純に粉末をコーティング溶液に浸けては取り出すディップコーティング法を用いるのが好ましい。前記金属アルコキシド溶液はアルコールと前記アルコールに対して1～10重量%に該当する量の金属を混合した後、これを還流して製造する。前記金属としてはMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti及びVなどを用いることができ、Mgを用いるのが好ましい。前記アルコールとしてはメタノールまたはエタノールを用いることができる。

【0024】前記金属の濃度が1重量%より低いと金属アルコキシド溶液で前記化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末をコーティングする効果が現れず、前記金属の濃度が5重量%を超過すると金属アルコキシドコーティング層の厚さが厚すぎて好ましくない。

【0025】このように、金属アルコキシド溶液がコーティングされた粉末を120℃のオーブンで約5時間乾燥する。この乾燥工程は粉末内にリチウム塩をさらに均一に分布する役割をする。

【0026】金属アルコキシド溶液がコーティングされた化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物粉末を500～800℃で熱処理する。

【0027】前記熱処理工程で金属アルコキシド溶液が金属酸化物に変化することによって、結局粒子の大きさが1～5 μm である一つ以上の一次粒子が集まって粒子の大きさが10～30 μm である二次粒子を形成する化学式1乃至4の化合物からなる群より選択される化合物の正極活物質であって、表面に金属酸化物がコーティングされた活物質が製造される。活物質の表面に形成された金属酸化物は前記コバルトと金属アルコキシド溶液から由来した金属の複合金属酸化物または金属アルコキシド溶液から由来した金属の酸化物などと思われる。たとえば、 LiCoO_2 をアルミニウムアルコキシドゾルでコーティングした後、熱処理することによってコバルトとアルミニウムの複合金属酸化物及び／またはアルミニウムの酸化物が表面処理された正極活物質を得ることができる。さらに、均一な結晶性活物質を製造するために、前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をブローイングする条件で遂行するのが好ましい。この時、熱処理の温度が500℃より低いと、コーティングされた金属ア

ルコキシド溶液が結晶化されないで、この活物質を電池に適用するとリチウムイオンの移動が妨害を受けることがある。

【0028】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより詳しく理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0029】(実施例1) LiOH 1モルと Co(OH)_2 1モルを蒸留水に溶解した。この混合物が十分に反応できる程度に十分な量のエタノールを添加した後、エタノールが殆ど無くなるまでモルタルグラインダー混合を実施した。前記混合物は乾燥空気をブローイングする条件で400℃で5時間ほど一次熱処理した後、再混合して均一に分散した後、再び750℃で12時間ほど二次熱処理を実施した。この時、温度は3℃/分の速度で昇温し、各温度で一定時間維持した後、自然冷却した。

【0030】前記方法で製造された結晶性 LiCoO_2 粉末は粒子の大きさが1 μm である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約10 μm である二次粒子を形成した状態である。この LiCoO_2 粉末をMg-メトキシド溶液に約10分程度浸漬した後、粉末をMg-メトキシド溶液と分離した。この粉末を120℃のオーブンで約5時間乾燥し、表面にMg-メトキシドがコーティングされた LiCoO_2 粉末を製造した。前記表面にMg-メトキシドがコーティングされた LiCoO_2 粉末に乾燥空気をブローイングする条件で600℃で約10時間ほど熱処理を実施してリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0031】このように製造された活物質、導電剤(カーボン、商品名: スーパーP)、バインダー(ポリビニリデンフルオライド、商品名: KF-1300)及び溶媒(N-メチルピロリドン)を混合して正極活物質組成物スラリーを製造し、このスラリーをテープ形態にキャストイングして正極を製造した。

【0032】前記正極、対極としてLi-金属及びエチレン炭酸塩とジメチル炭酸塩の1:1体積比の混合物に1Mの LiPF_6 を含んだ電解液とを用いてコインセルタイプの半電池を製造した。

【0033】(実施例2) 実施例1において、Mg-メトキシドがコーティングされた LiCoO_2 粉末を600℃で熱処理する代わりに700℃で熱処理を実施したことを除いては実施例1と同様に実施した。

【0034】(比較例1) 表面が滑らかで粒子の大きさが10 μm である単一粒子からなる LiCoO_2 粉末(商品名: NC-10、製造社: Nippon Chemical)をMg-メトキシド溶液に浸漬したものを使用したことを除いては実施例1と同様に実施した。

【0035】(比較例2) 比較例1において、Mg-メトキシドがコーティングされた LiCoO_2 粉末を60

0℃で熱処理する代わりに700℃で熱処理を実施したことを除いては比較例1と同一に実施した。

【0036】図1は実施例1及び実施例2において用いた LiCoO_2 粉末のSEM写真であり、図2は比較例1及び比較例2において用いた LiCoO_2 粉末のSEM写真である。図1のように、実施例1及び実施例2において用いた LiCoO_2 粉末は粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態であることが分かり、比較例1及び比較例2において用いた LiCoO_2 粉末は表面が滑らかで粒子の大きさが $10\mu\text{m}$ である単一粒子からなる LiCoO_2 粉末であることが分かる。実施例1及び比較例1において製造した電池を4.3Vで充電した後、解体して LiCoO_2 の構造が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変わった極板を回収した。この極板に対してDSC (differential scanning calorimetry) 分析を実施した後、その結果を図3に示した。DSCを測定した理由は充電された正極活物質の熱的安定性を確認するためである。充電状態の正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 構造を有し、このような構造を有する物質は構造的に不安定であるので温度をあげると金属と結合している酸素(Co-O)が分解され、このように分解された酸素は電池内部で電解液と反応して爆発する機会を提供するので、酸素分解の温度とその時の発熱量が電池の安定性に重要な影響を与える。

【0037】図3において、(A)は比較例1において用いられた LiCoO_2 粉末、(A600)は比較例1のMg-アルコキシド溶液でコーティングした LiCoO_2 粉末、(B)は実施例1において用いられた LiCoO_2 粉末、(B600)は実施例1のMg-アルコキシド溶液でコーティングした LiCoO_2 粉末のDSC結果である。(A600)が(A)に比べて酸素分解の温度がより低いので、表面が滑らかでありながら単一粒子からなる LiCoO_2 粉末を金属アルコキシド溶液で処理する場合、熱的安定性がより低くなる結果を招くことが分かる。これに反し、(B600)が(B)に比べて酸素分解の温度も上昇して発熱量も比較的小さくなることから、粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態の LiCoO_2 粉末を金属アルコキシド溶液で処理する場合、熱的安定性が向上することが分かる。前記結果は図1及び図2のSEM写真に示されたように、実施例1及び比較例1において用いられた LiCoO_2 粉末の形状の差異に起因すると思われる。

【0038】即ち、表面が滑らかで粒子一つの大きさが約 $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 粉末に比べて粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子を形成した状態の LiCoO_2 粉末が比表面積が大きく、表面が屈曲しているの

で、金属アルコキシド溶液で表面を処理する効果がより大きく現れると思われる。

【0039】実施例2及び比較例2によって製造した電池を4.3Vに充電した後、解体して LiCoO_2 の構造が $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ に変わった極板を回収した。この極板に対してDSC (differential scanning calorimetry) 分析を実施した後、その結果を図4に示した。図4において、

(A)は比較例2において用いられた LiCoO_2 粉末、(A700)は比較例2のMg-アルコキシド溶液でコーティングした LiCoO_2 粉末、(B)は実施例2において用いられた LiCoO_2 粉末、(B700)は実施例2のMg-アルコキシド溶液でコーティングした LiCoO_2 粉末のDSC結果である。この結果もやはり、表面が滑らかで粒子一つの大きさが約 $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 粉末に比べて、粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ である一次粒子が多数個集まって粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ である二次粒子をなす LiCoO_2 粉末が金属アルコキシド溶液で表面処理する効果がさらに優れていた。

【0040】図4において、(A700)は実施例2による電池、(B700)は比較例2による電池、(A)は実施例2において用いられた LiCoO_2 粉末を表面処理無しに活物質として用いた電池、(B)は比較例2において用いられた LiCoO_2 粉末を表面処理無しに活物質として用いた電池のサイクル寿命の特性を示したものである。図4の結果から分かるように、金属アルコキシド溶液で処理した(A700)及び(B700)が

アルコキシド溶液で処理しなかった(A)及び(B)に比べて優れたサイクル寿命の特性を現すことが分かり、特に、実施例2(A700)の場合、表面処理によるサイクル寿命特性の向上の程度がさらに大きく現れることが分かる。

【0041】(実施例3) LiOH 、 Co(OH)_2 及び LiF を混合して結晶性 LiCoF_2 粉末を製造したことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0042】(実施例4) LiOH 、 Co(OH)_2 及び LiF を混合して結晶性 LiCoS_2 粉末を製造したことを除いては前記実施例1と同様に実施した。

【0043】前記実施例3乃至4において用いた LiCoF_2 と LiCoS_2 との粉末をSEMで観察した結果、実施例1と類似して現れたので、実施例3乃至4において用いた粉末も微細一次粒子が多数個集まって巨大二次粒子を形成した状態であることが分かった。また、実施例3乃至4において用いた LiCoF_2 と LiCoS_2 との粉末とMg-アルコキシド溶液でコーティングした LiCoF_2 と LiCoS_2 の粉末のDSCを測定した結果、前記実施例1と類似して熱的安全性が向上したことが分かる。

【0044】

【発明の効果】粒子の大きさが $1\sim 5\mu\text{m}$ である一つ以

上の一次粒子が集まって粒子の大きさが10~30 μ mである二次粒子を形成するLiCoO₂粉末の表面に金風アルコキシド溶液をコーティングした後、熱処理して製造した本発明による正極活物質は熱的安定性及び構造的安全性が優れているので、電池の安全性を向上させることができる。

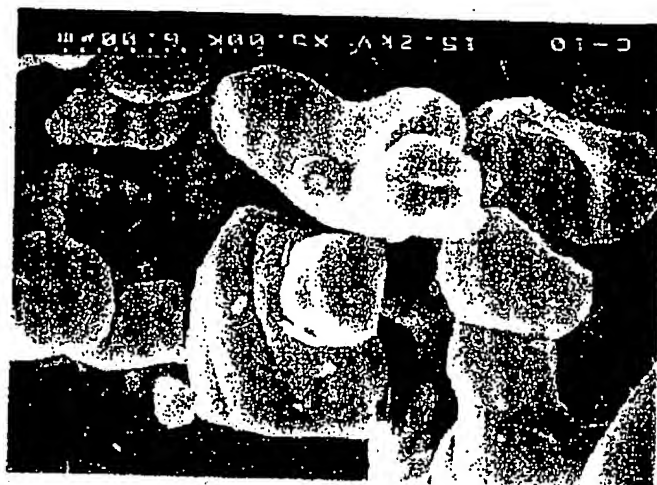
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に用いられるLiCoO₂粉末のSEM写真。

【図2】本発明の比較例に用いられるLiCoO₂粉末



【図1】



【図2】

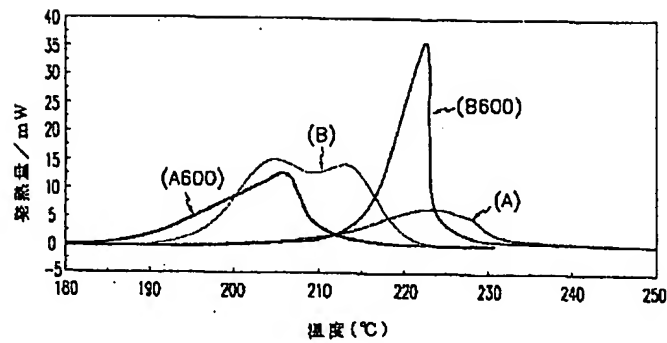
のSEM写真。

【図3】本発明の一実施例及び比較例による電池を4.3Vまで充電した後、正極板のDSC分析の結果を示したグラフ。

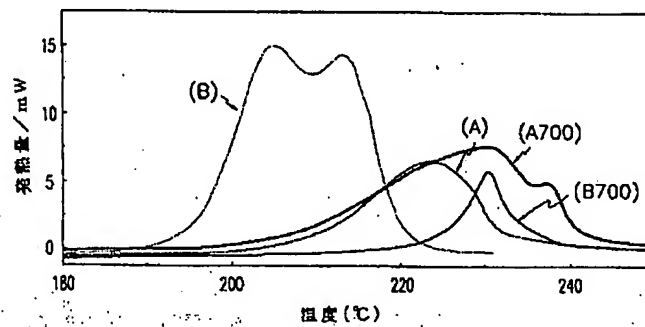
【図4】本発明の他の実施例及び比較例による電池を4.3Vまで充電した後、正極板のDSC分析の結果を示したグラフ。

【図5】本発明の他の実施例及び比較例による電池のサイクル寿命の特性を示したグラフ。

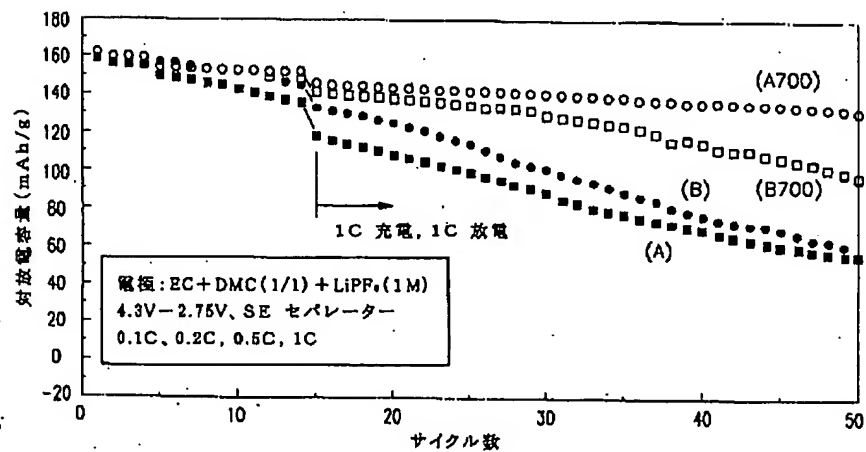
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.